

Polarographie in 1,2-Propandiolcarbonat, 3. Mitt.^{1,2}:

Verbindungen von Titan, Vanadin und Chrom

Von

V. Gutmann, M. Kogelnig und M. Michlmayr*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien
und den Laboratorien der Ebenseer Solvay-Werke, Hallein

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. November 1967)

Titan(III)chlorid, Titan(IV)oxyperchlorat, Vanadin(III)chlorid, Vanadin(IV)oxyperchlorat, Chrom(III)chlorid und Chrom(III)perchlorat wurden in 1,2-Propandiolcarbonat polarographisch untersucht; die Art der Grenzströme, die Diffusionsstromkonstanten, die Diffusionskoeffizienten, die Art der Abscheidungs Vorgänge und die Lage der Halbwellenpotentiale, bez. auf die gesätt. wäßr. Kalomelelektrode, wurden bei 25° in 0,1 M-Lösungen von Tetraäthylammoniumperchlorat bestimmt. Es wurden die Reduktionsvorgänge Ti(IV)—Ti(III), V(III)—V(II), V(IV)—V(II), Cr(III)—Cr(II) und Cr(II)—Cr(0) aufgefunden, wobei nur V(III)—V(II) reversibel verläuft.

Polarographic investigations have been carried out on titanium(III)chloride, titanium(IV)oxoperchlorate, vanadium(III)chloride, vanadium(IV)oxoperchlorate, chromium(III)chloride and chromium(III)perchlorate in 1,2-propanediolcarbonate; the nature of the limiting currents, the diffusion current constants, the diffusion coefficients, the reversibility or irreversibility of the electrode process and the half-wave potentials vs. aqueous saturated calomel electrode have been determined in 0,1 M solutions of tetraethylammonium perchlorate at 25°. Reduction waves were found corresponding to Ti(IV)—Ti(III), V(III)—V(II), V(IV)—V(II), Cr(III)—Cr(II) and Cr(II)—Cr(0)

* Derzeitige Anschrift: Department of Chemistry, University of California, Riverside California 92502, USA.

¹ 1. Mitt.: V. Gutmann, M. Kogelnig und M. Michlmayr, Mh. Chem. **99**, 693 (1968).

² 2. Mitt.: V. Gutmann, M. Kogelnig und M. Michlmayr, Mh. Chem. **99**, 699 (1968).

which occur irreversible with the exception of the reversible process V(III)—V(II).

Einleitung

In wäßriger Lösung ist das polarographische Reduktionsverhalten von Titan(III), Titan(IV), V(III), V(IV) und Chrom(III) bekannt³⁻⁶. Titanverbindungen wurden in Methanol⁷, Morpholin⁸, Äthylendiamin⁹, Essigsäureanhydrid¹⁰, Phenylphosphoroydichlorid¹¹, Acetonitril¹², Formamid^{13, 14}, N,N-Dimethylformamid¹⁵ und Dimethylsulfoxid¹⁵ studiert. Vanadinverbindungen wurden vor kurzem erstmals in wasserfreien organischen Lösungsmitteln untersucht¹⁶, während das polarographische Verhalten von Chrom(III)verbindungen in vielen nichtwäßrigen Systemen beschrieben wurde¹⁶⁻³¹. Wasserhaltiges Chrom(III)perchlorat wurde in

³ I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, „Polarography“, 2. Aufl., 2. Bd. New York-London 1952.

⁴ A. A. Vlček, Chem. Listy **50**, 400 (1956).

⁵ L. Meites, „Polarographic Techniques“, 2. Aufl., New York-London 1965.

⁶ J. Heyrovsky und J. Kůta, „Principles of Polarography“, Publ. House Czechoslovak Acad. Sci., Prag 1965.

⁷ P. Desideri und F. Patani, Ricerca **30**, 2000 (1960).

⁸ V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **88**, 320 (1957).

⁹ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

¹⁰ G. Schöber, V. Gutmann und E. Nedbalek, Z. analyt. Chem. **186**, 115 (1962).

¹¹ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 1353 (1962).

¹² I. M. Kolthoff und F. G. Thomas, J. Electrochem. Soc. **111**, 1065 (1964); J. Polarogr. Soc. **10**, 22 (1964).

¹³ Hsiao-shu Hsiung, Diss. Abstr. **21**, 3629 (1960/61).

¹⁴ H. G. Brown und Hsiao-shu Hsiung, J. Electrochem. Soc. **110**, 1085 (1963).

¹⁵ V. Gutmann und M. Michlmayr, Mh. Chem. **99**, 316 (1968).

¹⁶ M. Michlmayr und V. Gutmann, Inorg. Chim. Acta, im Druck.

¹⁷ C. Furlani und E. O. Fischer, Z. Elektrochem. **61**, 481 (1957).

¹⁸ A. A. Vlček, Z. anorg. Chem. **304**, 109 (1960).

¹⁹ C. Furlani und G. Sartori, Ricerca **28**, 973 (1958).

²⁰ A. Rusina und H. P. Schröer, Coll. Czech. Chem. Comm. **31**, 2800 (1966).

²¹ A. A. Vlček, Nature **189**, 393 (1961).

²² A. D. McElroy und H. A. Laitinen, J. Physic. Chem. **57**, 564 (1953).

²³ M. Dobkowska, Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin-Polonia Sect. **AA 13**, 13 (1960); **AA 16**, 11 (1963).

²⁴ W. Hubicki und A. Stasiewicz, ibid **AA 16**, 53 (1963).

²⁵ T. C. Ichniowski und A. F. Clifford, J. Inorg. Nucl. Chem. **22**, 133 (1961).

²⁶ G. H. Brown und Hsiao-shu Hsiung, J. Electrochem. Soc. **107**, 57 (1960).

²⁷ I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1852 (1957).

²⁸ A. I. Popov und D. H. Geske, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2074 (1957).

²⁹ R. C. Larson und R. T. Iwamoto, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3239, 3528 (1960).

³⁰ D. B. Bruss und T. de Vries, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 733 (1956).

³¹ R. T. Burrus, Ph. D. thesis Univ. Tennessee 1962; Diss. Abstr. **23**, 4524 (1962/63).

flüssigem Ammoniak²², verschiedenen Ammoniakaten^{23–25}, Formamid^{13,26}, Acetonitril^{27–28}, Benzonitril²⁹, Phenylacetonitril²⁹, Acrylnitril²⁹, Propionitril²⁹ und Dimethylsulfoxid³¹ studiert; Arbeiten mit wasserhaltigem Chrom(III)chlorid wurden in Formamid, N,N-Dimethylformamid, Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropylalkohol, Butanol, Pentanol und Äthylen-glycol³⁰ durchgeführt. Wasserfreies CrCl₃ wurde bisher nur in Dimethylsulfoxid¹⁶ und N,N-Dimethylformamid¹⁶ untersucht.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Zellen und Geräte wurden bereits beschrieben¹. Die Kapillarkonstanten der für die Bestimmung der I_D -Werte verwendeten Kapillare betragen $m = 1,72 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$ und $t = 3,8 \text{ sec}$ (bei $h = 64 \text{ cm}$ und $E = -1,60 \text{ V}$). Die Messungen erfolgten bei 25° in 0,1M-Lösungen von Tetraäthylammoniumperchlorat in PDC. Die Reinigung des Lösungsmittels, die Darstellung des Leitsalzes und die Herstellung der Grundlösungen erfolgten, wie vor kurzem beschrieben¹.

Beim Auflösen von TiCl₃ in PDC wird eine kurze heftige Reaktion beobachtet. Dabei wird aus TiCl₃ eine Titanylverbindung gebildet, wie die polarographischen Ergebnisse bestätigen. Wasserfr. Titan(IV)oxoperchlorat wurde aus TiCl₄ und 70proz. HClO₄ erhalten^{15, 32}. Nach mehrstdg. Trocknen im Hochvak. war kein Wassergehalt nachweisbar. Wasserfr. Vanadin(III)chlorid wurde aus V₂O₅ und Dischwefeldichlorid³³, Vanadin(IV)chlorid durch Chlorierung von VCl₃³⁴ dargestellt. VCl₄ reagiert stürmisch mit PDC und konnte daher nicht für polarographische Untersuchungen herangezogen werden. Eine wäbr. Lösung von Vanadin(IV)oxyperchlorat wurde aus Vanadin(IV)oxysulfat und einer äquivalenten Menge Bariumperchlorat hergestellt. Die durch Eindampfen erhaltenen blauen Kristalle wurden im Hochvak. getrocknet. Aus Bestimmungen von V (als V₂O₅) und ClO₄ ergab sich die Zusammensetzung VO(ClO₄)₂ · 5 H₂O. Wasserfr. Chrom(III)chlorid wurde durch Umsetzung von CrCl₃ · 6 H₂O mit SOCl₂ erhalten³⁵; Chrom(III)perchlorat wurde aus Chrom(III)sulfat und Bariumperchlorat hergestellt, 2mal aus Wasser umkristallisiert und im Hochvak. getrocknet. Auf Grund von Chrom- und Wasserbestimmungen handelt es sich um das Hexahydrat Cr(ClO₄)₃ · 6 H₂O. Die Stammlösungen (5–10 mMol/l) waren längere Zeit hindurch stabil (nur bei TiCl₃ kommt es zur Reaktion). Die angewandten polarographischen Arbeitsmethoden und die Auswertung der Polarogramme wurden bereits beschrieben¹.

Ergebnisse

Titan(III)chlorid gibt eine einzige, unregelmäßig ausgebildete Welle mit undeutlichem Reststrom. Es besteht ein schleifender Übergang aus der Chloridwelle, weshalb die Titanwelle jeweils von der Galvanometernulllinie aus gemessen wurde. Der obere Wellenteil ist sehr flach ausgebildet,

³² F. Willeboordse, Diss. Univ. Amsterdam (1959), S. 154.

³³ H. Funk und C. Müller, Z. anorg. allgem. Chem. **224**, 94 (1940); M. W. Duckworth, G. W. A. Fowles und R. A. Hoodless, J. Chem. Soc. **1963**, 5665.

³⁴ G. Brauer, Hb. präp. anorg. Chem., II. Bd., Stuttgart 1962, 1.1101.

³⁵ H. Hecht, Z. anorg. allgem. Chem. **254**, 37 (1947).

was mit steigender Temperatur und zunehmender Höhe der Quecksilbersäule über der Kapillarenmündung stärker ausgeprägt wird. Es handelt sich um keine Aufspaltung der Welle, sondern um ein Maximum bei einem Potential von etwa $-0,9$ V, dessen Höhe etwa 5% der gesamten Stufenhöhe beträgt. Das Halbwellenpotential der Titan(III)welle verlagert sich mit steigender Konzentration zu positiveren Werten. Es liegt z. B. für $c = 1,30$ mMol/l bei $-0,28$ V, für $c = 2,00$ mMol/l bei $-0,24$ V und für

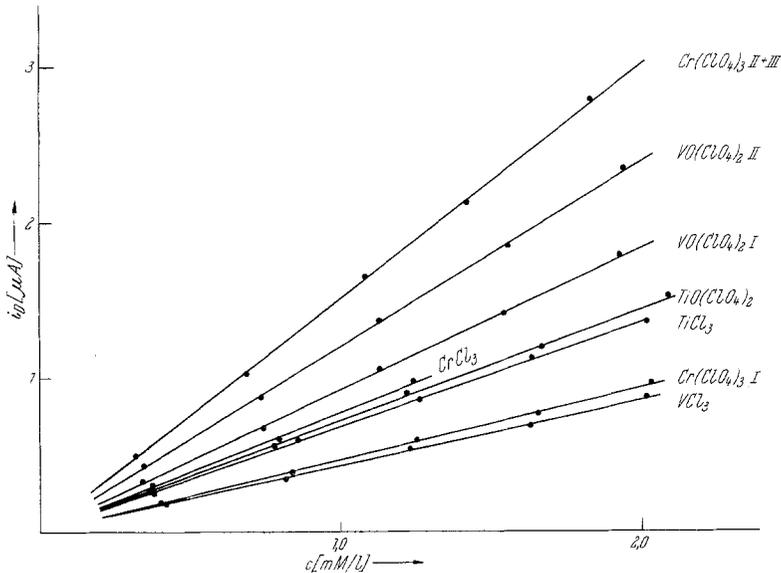


Abb. 1. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration für verschiedene Depolarisatoren

$c = 2,60$ mMol/l bei $-0,21$ V. Die Stufenhöhe ist von der Konzentration des Depolarisators zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ linear abhängig und ebenfalls linear proportional der Wurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule über der Kapillarenmündung. Damit ist für die Welle der diffusionsbedingte Grenzstrom bewiesen.

Titan(IV)oxoperchlorat ergibt eine einzige Welle mit relativ flachem Grenzstrom, der eine exakte Auswertung der Wellenhöhe nicht zuläßt. Das Halbwellenpotential verschiebt sich mit steigender Konzentration nach positiveren Werten: $E_{1/2} = -0,29$ V bei $c = 1,0$ mMol/l; $-0,24$ V bei $c = 1,8$ mMol/l; $-0,21$ V bei $c = 2,4$ mMol/l; $-0,17$ V bei $c = 3,1$ mMol/l und $-0,17$ V bei $c = 3,5$ mMol/l. Die Stufenhöhe ist der Konzentration im Bereich zwischen 0,1 und 3,5 mMol/l linear proportional und ergibt eine Nullpunktsgerade, wenn der Grenzstrom bei 1,1 V gemessen wird. Ebenfalls bei diesem Potential gemessen, ergibt auch das $i-\sqrt{h}$ -Diagramm eine

Nullpunktsgerade und weist auf einen diffusionsbedingten Grenzstrom hin. Mikroculometrische Bestimmungen der Elektronenzahl und Stufenhöhenvergleiche mit Eisen(III), Nickel(II), Kobalt(II) und Cadmium(II) ergeben einen Einelektronenübergang.

Bei Konzentrationen ab 3 mMol/l tritt durch die allmähliche Ausbildung eines schwachen Maximums am Grenzstrombeginn eine Veränderung des Grenzstromes über $-1,2$ V ein. Ein deutliches Maximum liegt bei $-1,6$ bis $-1,9$ V bei $c < 3,5$ mMol/l. Die Höhe des Maximums

Tabelle 1. Polarographische Daten einiger Übergangsmetallverbindungen in PDC (0,1M-Et₄NClO₄-Lösung)

Untersuchte Verbindungen	$E_{1/2}^*$ [V]	log. Anal. [V]	Temperatur- koeffizient von $E_{1/2}$ [mV/°C]	I_D	D [cm ² ·sec ⁻¹]	Temperatur- koeffizient von I_D % je °C	bei Kon- zen- tration [mMol/l]
TiCl ₃	-0,28	0,175	4,2	0,69	$1,28 \cdot 10^{-6}$	1,7	1,3
TiO(ClO ₄) ₂	-0,29	0,128	4,9	0,73	$1,45 \cdot 10^{-6}$	1,2	1,0
VCl ₃	-1,07	0,058	1,0	0,44	$0,53 \cdot 10^{-6}$	0,7	0,1—2,0
VO(ClO ₄) ₂ I	-0,73	0,124	4,6	0,93	$0,78 \cdot 10^{-6}$	1,7	1,0
VO(ClO ₄) ₂ II	-1,68	0,058	2,8	1,21		1,4	1,0
Cr(ClO ₄) ₃ I	-0,47	0,106	3,4	0,48	} $1,22 \cdot 10^{-6}$	1,8	1,0
Cr(ClO ₄) ₃ II	-1,09	0,059	2,2	} 1,52		1,3	1,0
Cr(ClO ₄) ₃ III	-1,75	0,096	4,5			1,7	1,0
CrCl ₃	-0,43	0,115	1,5		$1,66 \cdot 10^{-6}$	1,6	0,1—1,2

* Gegen gesätt. wäbr. Kalomelektrode.

nimmt im Bereich zwischen 20 und 40° um 4,3%/Grad zu und verschiebt sich mit steigender Konzentration nach negativeren Potentialwerten, ebenso mit steigender Hg-Höhe bis 64 cm. Es dürfte sich um ein Maximum 1. Art handeln (relativ geringe Höhe, Abfall unter den Grenzstromwert mit allmählichem Wiederanstieg auf den ursprünglichen Wert des Grenzstromes und geringe Abhängigkeit der Höhe vom Hg-Niveau). Bei Messung gegen Bodenquecksilber ist kein Maximum im Konzentrationsbereich zwischen 0,2 und 3,5 mMol/l vorhanden.

Vanadin(III)chlorid gibt eine einzige Stufe, die bis $c < 0,5$ mMol/l gut vermeßbar ist. Bei höherer Konzentration wird der Grenzstrom sehr flach und der Übergang zwischen Welle und Grenzstrom ist kaum mehr kenntlich. Von $c = 10^{-4}$ bis 10^{-3} Mol/l ist die $i-c$ und die $i-\sqrt{h}$ -Beziehung linear, womit die Diffusionsbedingtheit des Grenzstromes belegt ist. Mit Spuren O₂ zeigt sich die Vanadyl(IV)welle bei $-1,68$ V. Zusatz von 1% Wasser bewirkt ein Verschwinden der bei $-1,07$ V gemessenen Welle. An ihrer Stelle treten zwei Wellen bei $-0,98$ bzw. $-1,25$ V auf, deren Stufenhöhenverhältnis 1 : 1 beträgt. Aus Stufenhöhenvergleichen werden

Werte erhalten, die gegenüber den für einen Einelektronenübergang zu erwartenden Höhen um 30—40% zu niedrig liegen.

Vanadium(IV)oxyperchlorat ergibt zwei Wellen mit einem Stufenhöhenverhältnis 1 : 1. Die erste ist flach und geht in einen gleichmäßigen flach ansteigenden Grenzstrom über. Für beide Stufen ist Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang (lineare Abhängigkeit zwischen Stufenhöhe und Konzentration bzw. Stufenhöhe und der Wurzel aus Höhe der Quecksilbersäule über der Kapillarenmündung). Ein Vergleich der einzelnen Stufenhöhen mit jenen der Erdalkalimetallionen und Cadmium(II) sowie mikro-coulometrische Ergebnisse (0,89 für die erste Stufe und 2,14 für beide Stufen) lassen auf Einelektronenübergänge schließen.

Chrom(III)perchlorat gibt bei $c = 1 \cdot 10^{-4}$ und $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l drei deutlich voneinander abgesetzte Wellen mit dem ungefähren Stufenverhältnis von 1 : 1 : 1, das sich mit der Konzentration etwas ändert (s. unten). Die Halbwellenpotentiale sind konzentrationsabhängig:

Tabelle 2. Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale von $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ in PDC von der Depolarisatorkonzentration

C mMol/l	Welle 1	$E_{1/2}$ Welle 2	Welle 3
1,0	— 0,47	— 1,085	— 1,75
1,6	— 0,45	— 1,06	— 1,71
2,9	— 0,43	— 1,04	— 1,68

Die erste Welle ist sehr flach und zeigt bei $c < 0,5$ mMol/l undeutlichen Rest- und Grenzstrom. Die Stufenhöhe ist proportional der Depolarisatorkonzentration und der Wurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule über der Kapillarenmündung und somit diffusionsbedingt. Die mikro-coulometrische Analyse und der Stufenhöhenvergleich mit den Erdalkalimetallionen, mit Kupfer(II), Zink(II) und Cadmium(II) lassen auf einen Einelektronenübergang schließen.

Die zweite, wesentlich steiler ausgebildete Welle mit konzentrationsabhängigem Halbwellenpotential sollte einem reversiblen Einelektronenvorgang entsprechen (Tab. 1). Die Gültigkeit der $i \sim \sqrt{h}$ -Beziehung beweist diffusionsbedingten Grenzstrom. Die Gerade i gegen Depolarisatorkonzentration ist keine Ursprungsgerade, sondern hat einen Achsenabschnitt von 0,15 mMol/l. Diese Abweichung wird durch eine genau gegen- teilige Abweichung der dritten Welle kompensiert, so daß die Summe der zweiten und dritten Welle eine Ursprungsgerade ergibt. Auf Grund der Ergebnisse der Dauerelektrolyse und des Stufenhöhenvergleichs wäre für die 2. Welle als Elektrodenvorgang ein Einelektronenübergang denkbar.

Dem widerspricht jedoch die oben beobachtete Abweichung des i - c -Diagramms.

Die dritte Welle mit der Abweichung im i - c -Diagramm zeigt lineare Proportionalität zwischen i und \sqrt{h} und ist demnach diffusionsbedingt. Die mikrocoulometrische Analyse und die Stufenhöhenvergleiche ergeben einen Einelektronenübergang. Die Stufen zeigen nach Zusatz von 1% Wasser keine Veränderung.

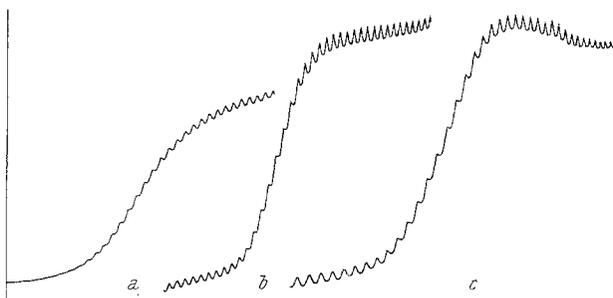


Abb. 2. Chrom(III)perchlorat. a) Reduktionswelle Cr(III)—Cr(II), b) erste Reduktionswelle Cr(II)—Cr(0), c) zweite Reduktionswelle Cr(II)—Cr(0)

Chrom(III)chlorid ergibt bei $-0,43$ V nur eine einzige Welle bis $c = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Bei höherer Konzentration tritt eine Verschiebung zu positiveren Potentialwerten ein. Für $c = 1,45$ mMol/l wurde z. B. $E_{1/2} = -0,39$ V gemessen. Die Stufenhöhe ist von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l linear proportional der Konzentration. Die direkte Proportionalität zwischen i und \sqrt{h} zeigt, daß der Grenzstrom durch Diffusion bedingt ist. Die Bestimmung der Elektronenzahl durch Dauerelektrolyse liefert keine reproduzierbaren Werte. Der Vergleich der Stufenhöhen mit denen der Erdalkalimetallionen und Cd(II) läßt auf einen Einelektronenübergang als Elektrodenreaktion schließen. Zusatz von 0,1% Wasser und gute Durchmischung durch Spülen mit Stickstoff ergibt keine Änderung der Polarogramme.

Diskussion

Für beide untersuchten Titanverbindungen findet man dieselbe Reduktionswelle, bei welcher es sich um den irreversiblen Vorgang Ti(IV)—Ti(III) handelt. Die geringen Unterschiede in den Ergebnissen der logarithmischen Analyse und der Diffusionsstromkonstanten sind dadurch erklärbar, daß verschiedene Formen an der Elektrode reduziert werden. Das Reaktionsprodukt von TiCl_3 mit PDC enthält wahrscheinlich im Gegensatz zu TiO^{++} aus $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2$ noch Cl-Atome.

VCl_3 gibt eine reversible Einelektronenreduktion gemäß $V(III) \rightarrow V(II)$ und die VO^{2+} -Wellen scheinen einer stufenweisen Reduktion $V(IV) \rightarrow V(III) \rightarrow V(II)$ anzugehören, was allerdings nicht mit den Ergebnissen in anderen Lösungsmitteln übereinstimmt. Die 1. Stufe liegt hier bei einem positiveren Potential als die $V(III) \rightarrow V(II)$ -Reduktion von VCl_3 , was weder in Wasser noch in *DMSO* bzw. *DMF* gefunden wurde. Die 2. Welle könnte der reversiblen $V(III) \rightarrow V(II)$ -Reduktion entsprechen. Aus der Lage der beiden Wellen könnte man aber eher die Reduktion zweier elektroaktiver $V(IV)$ -Formen bei verschiedenen Potentialen annehmen mit 2 irreversiblen $V(IV) \rightarrow V(II)$ -Prozessen.

Während Chrom(III)perchlorat in Lösung solvatisierte Cr^{3+} -Ionen gibt, die in 3 Stufen bis $Cr(0)$ reduziert werden, liegt $CrCl_3$ in *PDC* als Chlorokomplex vor, dessen Reduktion nur zu $Cr(II)$ erfolgt. Die $CrCl_3$ -Welle und die erste $Cr(ClO_4)_3$ -Welle entsprechen einem irreversiblen $Cr(III) \rightarrow Cr(II)$ -Prozeß. Die beiden negativeren Wellen, die für $Cr(ClO_4)_3$ gefunden werden, sind durch den Gesamtvorgang $Cr(II) \rightarrow Cr(0)$ verursacht; es handelt sich nicht um eine stufenweise $Cr(II) \rightarrow Cr(I) \rightarrow Cr(0)$ -Reduktion, sondern um ein Gleichgewicht zweier elektroaktiver Formen (Abb. 2). Außerdem wäre es höchst unwahrscheinlich, wenn $Cr(I)$, das in anderen Lösungsmitteln bei etwa $-0,7$ V reduziert wird, gerade in *PDC* so sehr stabilisiert werden könnte, daß die $Cr(I) \rightarrow Cr(0)$ -Reduktion erst bei $-1,75$ V erfolgen würde. Die Wellen bei $-1,09$ und $-1,75$ V sind also beide einer irreversiblen $Cr(II) \rightarrow Cr(0)$ -Reduktion zuzuschreiben.

Da die Grenzströme über einen weiten Bereich diffusionsbedingt sind, können die auftretenden Reduktionswellen für analytische Zwecke verwendet werden. Der Einfluß von Spuren Wasser ist nur bei VCl_3 bedeutend.

Herrn Direktor Dr. N. Lorber danken wir für die Förderung der Untersuchungen.